Ueber

zwei neue Caprolactone,

ihre Darstellungsweise und Constitution.

Inaugural-Dissertation

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Leo Gottstein

aus Breslau.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552716_0015

Seinen lieben Eltern

dankbaren Sinnes gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Abgesehen vom Butyrolacton[1]), welches von seinem Entdecker bekanntlich für das Aldehyd der Bernsteinsäure gehalten wurde, ist das von Fittig und Bredt gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Brenzterebinsäure erhaltene Isocaprolacton[2]), unserer Kenntniss nach, das erste Lacton der Milchsäurereihe.

Der Uebergang der gebromten Säure, resp. ihres Natriumsalzes in das Lacton war im höchsten Grade überraschend, trotzdem sich der hier zu Tage getretene Process, im Laufe der einschlägigen Untersuchungen, als nicht wesentlich verschieden von der Spaltung einer anderen Reihe gebromter Säuren, resp. ihrer Salze, in Kohlensäure und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, herausgestellt hat. In beiden Fällen verbindet sich das Bromatom mit dem Natrium zum Haloidsalz, während jedoch im letzteren Falle das Sauerstoffatom seine freie Valenz mit dem in der Carboxylgruppe gebundenen Kohlenstoffatom sättigt, und so dessen Loslösung in Form von Kohlensäure bewirkt, entsteht im ersteren Falle jene interessante ringförmige Bindung, durch Vereinigung des entsprechenden Sauerstoffatoms mit dem durch Austritt des Broms ungesättigt

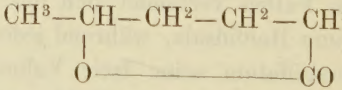
[1]) Saytzeff, Annalen **171**, 258.
Saytzeff, Berichte **13**, 1061.

[2]) Annalen **200**, 58, 259.

gewordenen Kohlenstoffatom. Fittig, dem wir die Kenntniss dieses interessanten Vorganges verdanken, zeigte, dass die Spaltung in den ungesättigten Kohlenwasserstoff und Kohlensäure stets in den Fällen eintritt, wo das Bromatom in der sogenannten β-Stellung, d. h. am zweiten Kohlenstoffatom von der Carboxylgruppe aus gerechnet, steht. Aus den sicher bewiesenen Constitutionsformeln des Butyrolactons und des Valerolactons[1]) folgt, dass diese beiden neutralen Körper Derivate von Oxysäuren sind, bei denen die Hydroxylgruppe sich in der γ-Stellung befindet.

Dasselbe ist bezüglich der beiden schon bekannten Caprolactone, in Folge der Untersuchungen von Bredt[2]), Fittig und Hyelt[3]), mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen. Auf Grund dieser Thatsachen schloss Fittig, dass die γ-Stellung der Hydroxylgruppe resp. des Bromatoms ein Erforderniss für das Eintreten der Lactonbildung ist.

Von Wolff[4]) wurde der Nachweis geliefert, dass die ringförmige Bindung auch bei den entsprechenden δ-Derivaten eintreten kann; doch der aus der δ-Ocycapronsäure erhaltene neutrale Körper,



welcher seiner Entstehung zufolge einen Ring von fünf Kohlenstoffatomen hat, zeigte, bei vieler Aehnlichkeit mit den bekannten Lactonen, doch auch wesentliche Verschiedenheiten von diesen, so dass sich Wolff genöthigt

[1]) Annalen **208**, 92 104.
[2]) Annalen **200**, 58, Annalen **208**, 55.
[3]) Annalen **208**, 67.
[4]) Dissertation, Th. 2.

sah, ihn als den in der Fettkörperreihe bisher einzigen Repräsentanten einer Gruppe aufzufassen, für die er den Namen Lactine vorschlug, und deren Kriterium der Ring von fünf Kohlenstoffatomen ist.

Das Lactin unterschied sich von den Lactonen hauptsächlich durch seine Eigenschaft, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraufnahme theilweise in die Oxysäure überzugehen, ein Verhalten, welches auf die geringere Beständigkeit des Lactinringes im Vergleich zum Lactonring deutet, und welches darauf schliessen lässt, dass die Einführung der Hydroxylgruppe in die fünfte Stelle vom Carboxyl aus gerechnet, wieder eine beständige Oxysäure, wie in der α-Stellung, ergeben würde.

Zur Darstellung des Caprolactins hatte sich Wolff derselben Methode bedient, die er schon beim Valerolacton angewandt hatte, nämlich der Acetessigaethersynthese.

Durch Anlagerung von Wasserstoff an die durch die Spaltung der Acetessigaetherderivate erhaltenen Ketonsäuren, erhielt er die unbeständigen Oxysäuren, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise, vollständiger beim Erhitzen unter Abspaltung eines Moleküls Wasser in die bezüglichen Lactone übergingen. Wichtig war hierbei, dass die Constitution der erhaltenen Lactone mit Evidenz aus der der Ketonsäure erfolgte, dass also mit Sicherheit die Stellung der Hydroxylgruppe in der unbeständigen Oxysäure zu bestimmen war.

Hier ist also ein untrügliches Mittel gegeben, um zu entscheiden, ob in der That die γ-Stellung das Eintreten der Lactonbildung bedingt.

Meine Aufgabe war es nun, das Verhalten von zwei neuen γ-Oxycapronsäuren in dieser Beziehung zu untersuchen.

Nachstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Fittig im chemischen Laboratorium der Universität Strassburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für die, in reichem Masse mir zu Theil gewordene Anregung und Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aus.

I. Abschnitt.

Ueber das α-Methylvalerolacton.

(Symmetrisches Caprolacton.)

Der β-Methylacetsuccinsäureester, und die durch Verseifung desselben erhaltene β-Acetoisobuttersäure wurden zuerst von Conrad[1]) dargestellt, dann von Bischoff[2]) näher untersucht.

Ich stellte den Aether aus Acetessigaether und α-Brompropionsäureaether nach der von Conrad und und Limpach[3]) verbesserten Methode von Wislicenus dar.

Zur Darstellung des α-Brompropionsäureaethers wurde Propionsäure mit der berechneten Menge Brom in mit Capillaren versehenen zugeschmolzenen Röhren im Luftbade auf 130° erhitzt. Die Einwirkung ist in 9 bis 10 Stunden beendigt, die Flüssigkeit ist dann rosafarben.

Lässt man bei wiederholter Benutzung einer Röhre etwas bromwasserstoffhaltige Brompropionsäure in derselben zurück, so ist die Einwirkung schon in weniger als der Hälfte der Zeit vollzogen.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die α-Brompropionsäure mit der doppelten berechneten Menge absoluten Alkohols vermischt und mit Salzsäuregas gesättigt.

---

[1]) Annalen **188**, 226.
[2]) Annalen **206**, 313.
[3]) Annalen **192**, 153.

Der Aether schied sich nach dem Abdestilliren des Alkohols nach Zusatz von Wasser als eine hellbraun gefärbte, schwere Flüssigkeit ab, welche die Augen stark angreift.

Trotzdem vielfach angegeben wird,[1]) dass der Aether sich bei der Destillation unter normalem Luftdruck zersetzt, machte ich doch nach sorgfältigem Trocknen mit Chlorcalcium einen Versuch in dieser Hinsicht. Das Ergebniss war die Zersetzung eines bedeutenden Theiles des Aethers, welche darauf zurückzuführen ist, dass derselbe Chlorcalcium auflöst. Hierauf destillirte ich einen andern Theil des Aethers, ohne ihn vorher entwässert zu haben, wobei aber die Vorsicht angewandt wurde, sehr schnell, namentlich im Anfange, zu destilliren, um eine zersetzende Wirkung des Wassers möglichst zu beschränken. Auf diese Weise erhielt ich eine bedeutend bessere Ausbeute als nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, es blieb auch ein verhältnissmässig nur unbedeutender Zersetzungsrückstand im Destillirkolben zurück. Der grösste Theil ging zwischen 160 und 165° über, der eigentliche Siedepunkt scheint bei 162° zu liegen. (Quecksilber ganz im Dampf.)

Diese Beobachtung stimmt mit Schreiner's[2]) Angabe überein, während Henry,[3]) der den Aether aus milchsaurem Aethyl mit Phosphorbromid darstellte, den Siedepunkt um einige Grade niedriger erhielt.

Die zwischen 158 und 168° siedende Fraction wurde zur Synthese benutzt.

---

[1]) Henry, Annalen **156**, 176.
Bischoff, Annalen **206**, 313.

[2]) Annalen **197**, 13.

[3]) Annalen **156**, 176.

Darstellung des β-Methylacetsuccinsäureaethers.

Die berechnete, im 12-fachen Gewicht absoluten Alkohols gelöste, Natriummenge wurde mit der theoretischen Quantität Acetessigaether und α-Brompropionsäreaether versetzt. Die Ausscheidung von Bromnatrium trat sofort unter Erwärmung ein. Später wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach 12—15 Stunden war die Reaktion immer beendigt. Die Flüssigkeit darf nicht mehr alkalisch reagiren, und nach dem Abfiltriren vom Bromnatrium darf sich bei wiederholtem Kochen nicht mehr Salz abscheiden. Der Alkohol wurde nun abdestillirt, der Aether durch Wasser abgeschieden, mit Chlorcalcium entwässert und destillirt. Wie beim Brompropionsäureaether war das Ergebniss, in Folge von Zersetzung eines grossen Theils des Aethers, ein sehr ungünstiges.

Die Ausbeute steigerte sich bedeutend, und die Zersetzung trat nur spurenweise ein, als ich in Wiederholung des beim α-Brompropionsäureaether eingeschlagenen Verfahrens, den Aether, ohne vorher entwässert zu haben, destillirte. Den Siedepunkt bestimmte ich wiederholentlich zwischen 262 u. 263°, Conrad fand ihn bei 258 u. 259°,[1]) Bischoff[2]) hatte ihn bei 165^{mm} Druck zwischen 225 und 228° gefunden. Später habe ich den Aether stets, ohne zuvor entwässert zu haben, destillirt, und meine Beobachtungen in Betreff des günstigen Erfolges jedesmal bestätigt gefunden, so dass eine Destillation bei künstlich

[1]) Annalen **188**, 227.
[2]) Annalen **206**, 313.

reducirtem Luftdruck überflüssig erscheint. Diese Aether lösen beim Entwässern mit Chlorcalcium das Salz in beträchtlicher Menge, und scheiden es beim Destilliren unter Zersetzungserscheinungen aus. Hiermit stimmen die von Herrn Young bei homologen Estern gemachten Beobachtungen überein. Allerdings tritt eine theilweise Zersetzung des Aethers unter Alkoholabspaltung, auf die ich noch zurückkommen werde, immer ein, ob der Aether entwässert war oder nicht, es empfiehlt sich daher ihn nicht zu oft zu destilliren, seine absolute Reindarstellung ist ohnehin nicht nothwendig zur Lactonbereitung.

Der Aether wurde mit einem Gemisch von 1 Theil Salzsäure und 2 Theilen Wasser behandelt, bis durch vorgelegtes Barytwasser Kohlensäure nicht mehr nachzuweisen war.

Dies war gewöhnlich nach zwanzigstündigem Kochen auf dem Sandbade am Rückflusskühler der Fall. Bekanntlich geht die Spaltung durch Verseifen mit Salzsäure wesentlich in der Richtung vor, dass sich die Ketonsäure, Alkohol und Kohlensäure bildet, während die Spaltung in die zweibasische Säure, Essigsäure und Alkohol nur nebenher eintritt. Mit der β-Acetoisobuttersäure, welche durch Ausschütteln mit Aether aus der salzsauren Lösung gewonnen wurde, hatte sich gleichzeitig der auch schon von Bischoff[1]) erhaltene Aethylaether der Säure gebildet,

[1]) Annalen **206**, 313.

dessen leicht durch Wasser zu bewerkstelligende Trennung von der Säure hierbei aber unnöthig ist, da er bei der spätern Behandlung mit Natriumamalgam verseift wird.

Ein Theil der Acetoisobuttersäure wurde unter den Exsiccator gestellt, der bei weitem grösste Theil aber in Wasser gelöst und nach Zusatz von vierprocentigem Natriumamalgam auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die anfangs, wegen des noch ungelöst gebliebenen Aethylaethers, unklare Lösung, klärte sich im Verlauf der Einwirkung des Amalgams auf. Von Zeit zu Zeit wurde etwas Schwefelsäure zugesetzt, doch nie bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion. Nach Wolff's [1]) Versuchen mit der Acetopropionsäure muss sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die β-Acetoisobuttersäure in saurer Lösung nicht das Caprolacton, sondern eine Capronsäure, die α-Methylvaleriansäure, bilden. Nachdem im Verlauf mehrerer Tage auf je 1 Gramm Säure annähernd 60 Gr. Amalgam zugesetzt waren, wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen, mit Schwefelsäure angesäuert und am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit kohlensaurem Kalium neutralisirt und mit Aether sehr häufig ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine hellgelbe, klare, bewegliche Flüssigkeit, von kräftigem, angenehm aromatischem Geruch, und bitterm, beissendem Geschmack. Diese Flüssigkeit wurde in aetherischer Lösung mit kohlensaurem Kalium getrocknet, darf aber nicht zulange mit dem Salz in Berührung bleiben. Das sorgfältig entwässerte Liquidum siedet ohne Zersetzung sofort constant bei 206°, hat also denselben Siedepunkt wie das Valerolacton.

---

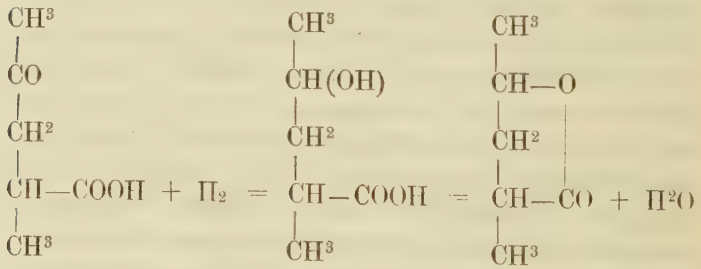
[1]) Annalen **208**, 104.

Die Analyse ergab:

0,1838 Gr. gaben 0,4254 Gr. CO^2 und 0,1416 Gr. H^2O.

	Berechnet für $C^6H^{10}O^2$	Gefunden
C	63,16	63,12
H	8,77	8,54
O	28,07	
	100,00	

Der Vorgang bei der Bildung des Lactons ist folgender: Die β-Acetoisobuttersäure lagert 2 Wasserstoffatome an, es bildet sich das Natriumsalz der α-Methyl-γ-Oxyvaleriansäure. Dieses zersetzt sich mit Schwefelsäure in der Wärme in eine unter Wasserabspaltung vollständig in das Lacton übergehende Oxysäure.



β-Acetoisobuttersäure. α-Methyl-γ-Oxyvaleriansäure (nicht beständig). Caprolacton.

Die Constitution der β-Acetoisobuttersäure ist sicher bewiesen, folglich kann auch die Constitution der durch Wasserstoffanlagerung aus ihr erhaltenen Oxysäure einem Zweifel nicht unterliegen. Die Hydroxylgruppe befindet sich mithin hier in der γ-Stellung. Der Umstand nun,

dass die Oxysäure selbst bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig ist und unter Wasserabspaltung in den neutralen Körper, das Lacton übergeht, ist eine neue werthvolle Bestätigung der Fittig'schen Annahme, welche die γ-Stellung für die Lactonbindung und mithin 4 Kohlenstoffatome für den Lactonring fordert. Zwei von den vier Kohlenstoffatomen sind im vorliegenden Falle mit je einer Methylgruppe als Seitenkette versehen. Das Lacton ist symmetrisch und kann zum Unterschiede von seinen bisher bekannten Isomeren als symmetrisches Caprolacton bezeichnet werden. Sein specifisches Gewicht ist 1,02 gegen Wasser von derselben Temperatur.

In einer Kältemischung von -17^0 blieb es noch flüssig, es gleicht darin dem Butyrolacton[1]), dem Valerolacton[2]) und dem bei 220^0 siedenden Lacton der normalen Capronsäure[3]), während das Isocaprolacton[4]) und das von Fittig und Krafft entdeckte Heptolacton[5]) bis + 7 resp. 11^0 noch feste Körper sind.

Das von mir dargestellte Lacton scheidet sich beim Erwärmen seiner kalt gesättigten Lösung von 1:20—25 Vol. Wasser zum Theil wieder aus, um sich gegen 80^0 wieder klar zu lösen, zeigt also auch in dieser Beziehung ein übereinstimmendes Verhalten mit all' den Lactonen, die sich nicht in jedem Verhältniss in Wasser lösen.

Das **Baryumsalz** der α-Methyl-γ-Oxyvaleriansäure wurde aus dem Lacton durch dreistündiges Kochen mit Barytwasser am Rückflusskühler dargestellt. Von dem

[1]) Annalen **171**, 258.
[2]) Annalen **208**, 104.
[3]) Annalen **208**, 67.
[4]) Annalen **200**, 58; **208**, 55.
[5]) Annalen **208**, 71.

durch Kohlensäure gefällten überschüssigen Baryt wurde abfiltrirt, die noch gelöste Kohlensäure durch Kochen entfernt und nach nochmaliger Filtration die concentrirte Lösung unter den Exsiccator gebracht. Es bildet sich ein hellgelber, allmählich zu einer festen glasartigen Masse erstarrender Syrup. Dieser wurde in absolutem Alkohol gelöst, doch auch das aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene Salz änderte seine amorphe Beschaffenheit nicht. Mit Ausnahme des, sich aus alkoholischer Lösung in kleinen, weissen Krystallen abscheidenden aus dem Isocaprolacton erhaltenen Baryumsalzes, zeigen sämmtliche bisher bekannten Baryumsalze dieser Classe von Oxysäuren das geschilderte Verhalten.

0,7334 Gr. des bei 60° getrockneten Salzes ergaben 0,4323 Gr. $BaSO^4$.

	Berechnet für $(C^6H^{11}O^3)^2Ba$	Gefunden
Ba	34,34	34,66

Der Mehrgehalt an Baryum ist zurückzuführen auf eine theilweise Zersetzung des Salzes auf dem Wasserbade und unter dem Exsiccator. Es tritt hierbei schwacher Lactongeruch unter Ausscheidung von Spuren kohlensauren Baryums auf.

Beim Erhitzen über 60° trat Zersetzung des Salzes ein.

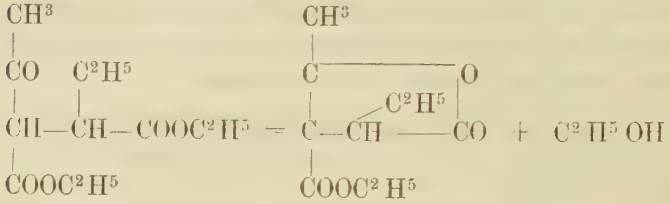
Das **Silbersalz** der Oxysäure wurde aus der concentrirten Lösung des Baryumsalzes durch Ausfällen mit salpetersaurem Silber (1 : 3) als ein weisser, sehr leicht löslicher und, trotzdem im Dunkeln gearbeitet wurde, sich leicht schwärzender Niederschlag erhalten. Ungeachtet dieser ungünstigen Umstände versuchte ich das Salz rein darzustellen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und in

wenig heissem Wasser, behufs Umkrystallisirens, gelöst. Unter dem Exsiccator schied sich in der sehr concentrirten Lösung eine dünne, grau gefärbte Membran aus, welche, um der Luft Zugang zu verschaffen, mehrfach durchstochen wurde, sich aber immer wieder erneuerte.

Die leichte Löslichkeit und Zersetzbarkeit liessen es unmöglich erscheinen, das ohnehin wenig charakteristische Salz zu analysiren.

Die unter dem Exsiccator aufbewahrte β-Acetoisobuttersäure hatte sich nach monatelangem Stehen zwar verdickt, zeigte aber selbst dann keine Spur von Krystallen, als sie in eine Kältemischung gebracht worden war. Eigenthümlicher Weise erhielt Herr Young, der gleichzeitig mit der nächst höheren Homologen der β-Acetoisobuttersäure, nämlich mit der α-Aethyl-β-Acetopropionsäure arbeitete, bei Winterkälte schöne Krystalle in der Säure, die er leicht von der unkrystallisirten Säure trennen konnte. Herr Young vermuthete, dass diese durch Verseifung eines Theils seines β-Aethylacetsuccinsäureaethers entstandenen Krystalle der vorerwähnten Alcoholabspaltung ihre Entstehung zu danken hätten. Die in dieser Säure dann nothwendig gewordene Lactonbindung hat sich mit ziemlicher Sicherheit herausgestellt. Hieraus würde folgen, dass die Alkoholabspaltung in der Weise vor sich gegangen ist, dass die Aethylgruppe aus dem α-Brombuttersäureaether, das Sauerstoffatom aus der Acetylgruppe stammt, und dass das Wasserstoffatom das noch unsubstituirte des Acetessigaethers ist.

Der Vorgang bei der Destillation entspricht dann der folgenden Gleichung:



Durch Austritt des Sauerstoff- und des Wasserstoffatoms ist zwischen den beiden ungesättigt gewordenen Kohlenstoffatomen doppelte Bindung eingetreten. Herr Young hatte diese Säure besonders aus den höher siedenden Portionen des Aethers erhalten. So war es wahrscheinlich, dass auch in meiner Säure Spuren einer solchen Lactonsäure seien, die vielleicht nur nicht in hinreichender Menge vorhanden war, um herauszukrystallisiren.

Nachweis der Alkoholabspaltung.

Die zwischen 265° und 275° siedende Fraction des β-Methylacetsuccinsäureaethers wurde langsam von einem Destillirkolben in einen andern übergetrieben, um eine möglichst vollständige Zersetzung zu erzielen. Das Destillat wurde sofort einer nochmaligen Destillation unterworfen, und wie nach vorherigen Erfahrungen zu erwarten war, gingen einige Tropfen unter 100° über, dann stieg das Quecksilber (ganz im Dampf) sofort auf 270°, und zwischen 270 und 280° ging der übrige Theil dieser durch mehrmalige Rectification schon vorher von fremden Bestandtheilen befreiten Fraction über. Der niedrige Siedepunkt der zuerst übergegangenen Tropfen,

ferner der Umstand, dass sie mit blauer Flamme brannten, während die bei 270° übergegangene Hauptmenge nicht brennbar war, und die nur mit dem brennbaren Theile gelungene Jodoformreaktion beweisen, dass die unter 100° übergegangenen Tropfen Alkohol waren: besonders, da es nicht wohl erklärlich ist, wie sich Aceton oder andere Körper, welche gleichfalls mit Natronlauge Jodoform ergeben, durch Destillation des β-Methylacetsuccinsäureaethers hätten abspalten können.

Auch die, durch Verseifung der unter Alkoholabspaltung zersetzten Fraction, erhaltene Säure krystallisirte selbst in der Kältemischung nicht.

Als ich jedoch mit kohlensaurem Baryum das Barytsalz dargestellt hatte, erhielt ich einen Syrup, dies war das Salz der aus dem unzersetzt gebliebenen Aether erhaltenen β-Acetoisobuttersäure, und innerhalb des Syrups hatten sich kleine, warzenförmig gruppirte Krystalle abgeschieden, welche durch absoluten Alkohol von dem darin löslichen β-acetoisobuttersauren Baryt abgeschieden wurden.

Das Salz war auch nach dem Umkrystallisiren mit heissem Wasser, wie die Analyse ergab, nicht rein erhalten worden. Jedenfalls aber geht aus derselben hervor, dass ich es nicht mit dem Salz der vermutheten Lactonsäure zu thun hatte. Möglicherweise war es das Barytsalz der Brenzweinsäure, welches auch von Bischoff als Nebenproduct bei der Verseifung des Aethers erhalten wurde.

0,4033 Gr. der trockenen Verbindung gaben 0,3621 Gr. $BaSO^4$.

	Berechnet für ($C^5 H^6 O^4 Ba$*)	Gefunden
Ba	51,31	52,79

Das Salz war immer nur spurenweise erhalten worden, die mir daher zur Verfügung stehenden Quantitäten waren zu gering, um weitere Untersuchungen zu gestatten.

*) Für das Salz der Lactonsäure ergiebt sich Ba = 30,65.

II. Abschnitt.

Ueber das β-Methylvalerolacton.

Das Lacton der β-Methyl-γ-Oxyvaleriansäure sollte durch Anlagerung von Wasserstoff an die durch Verseifung des α-Methylacetsuccinsäureesters erhaltenen β-Acetobuttersäure dargestellt werden. Der zu verseifende Ester wurde aus dem Acetbernsteinsäureester und Jodmethyl dargestellt, da nach Kressner's[1]) Angaben die Bildung aus Methylacetessigaether und Chloressigaether nicht empfehlenswerth ist. Den Acetsuccinsäureaether stellte ich nach Conrad's[2]) Angaben aus Acetessigaether und Chloressigaether dar. Der Ester siedet nach Conrad zwischen 254 und 256°, mir gelang es indessen nicht, trotz mehrfacher Darstellungen, einen constanten Siedepunkt zu erzielen, gleichgültig, ob der Aether vor der Rectification sorgfältig entwässert, oder nach der bei den andern Aethern mit Erfolg angewandten Methode, ohne vorheriges Trocknen, destillirt worden war.

Ausserdem trat sowohl bei dem vorher sorgfältig entwässerten als auch bei dem nicht entwässerten Theil des Aethers stets die im vorigen Abschnitt beschriebene Alkoholabspaltung ein, die auch auf dieselbe Weise nachgewiesen wurde. Selbst nachdem die einzelnen Fractionen 4—5 mal durchdestillirt worden waren, trat diese Alkohol-

[1]) Annalen **192**, 135.
[2]) Annalen **192**, 153.

abspaltung noch ein, es ist also kaum anzunehmen, dass eine Verseifung durch etwa noch zurückgehaltenes Wasser die Ursache derselben ist.

Von der Unmöglichkeit überzeugt, den Acetsuccinsäureaether ohne grossen Verlust zu destilliren, setzte ich in der Folgezeit sofort nach dem Abdestilliren des Alkohols und dem Abfiltriren vom Haloidsalz die neue berechnete Menge Natriumalkoholat und etwas mehr als die berechnete Menge Jodmethyl hinzu. Der so erhaltene α-Methylacetsuccinsäureaether zersetzte sich gleichfalls zum grossen Theil beim Destilliren, absolut unmöglich war es, ihn von dem etwa noch unmethylirten Theil des Acetsuccinsäureaethers vollständig zu trennen, da die Siedepunkte beider Aether nur um wenige Grade differiren und sich nach meiner Erfahrung überhaupt nicht genau bestimmen lassen.

Es war daher schon vorauszusehen, dass neben dem erwarteten Caprolacton, das nächst niedere Homologe, das Valerolacton entstehen würde, doch hoffte ich, die ohne jede Zersetzung siedenden Lactone durch Destillation trennen zu können.

Später unterblieb daher auch die Destillation des α-Methylacetsuccinsäureaethers, da sie nur die Ausbeute verschlechterte, meinem Zwecke aber nichts nützen konnte.

Der Aether wurde sofort nach dem Abdestilliren des Alkohols und dem Abfiltriren vom Jodnatrium mit Salzsäure verseift, und die so erhaltene nicht krystallisirende β-Acetobuttersäure mit Natriumamalgam in derselben Weise behandelt, wie es im vorhergehenden Abschnitt bei der β-Acetoisobuttersäure beschrieben ist. Die vom Quecksilber abgegossene, mit Schwefelsäure angesäuerte und am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzte Lösung wurde nach dem Erkalten mit kohlensaurem Kali neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück, welche den charakteristischen Lactongeruch hatte. Dieselbe wurde entwässert und destillirt, zeigte aber, wie zu erwarten war, keinen constanten Siedepunkt. Das Quecksilber (ganz im Dampf) stieg während der Destillation von 205—212°, die Hauptmenge ging von 209—211° wasserhell über. Dies Verhalten wiederholte sich, als ich das Lacton noch einmal auf dieselbe Weise darzustellen versuchte. Die zwischen 209 und 211° übergegangene Fraction wurde in einer Kältemischung von — 22° nicht fest. Eine von einem Theil derselben gemachte Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0,1783 Gr. gaben 0,4040 Gr. CO^2 und 0,1373 Gr. H^2O.

Berechnet für $C^6H^{10}O^2$		Gefunden	Berechnet für $C^5H^8O^2$
C	63,16	61,81	60
H	8,77	8,56	8
O	28,07		32
	100,0		100,0

Das zwischen 209 und 211° Uebergegangene wurde noch einmal destillirt und von dem bei 210° siedenden Theil wurde eine Analyse gemacht.

0,1418 Gr. gaben 0,3215 Gr. CO^2 und 0,1113 Gr. H^2O.

Berechnet für $C^6H^{10}O^2$		Gefunden	Berechnet für $C^5H^8O^2$
C	63,16	61,84	60
H	8,77	8,74	8
O	28,07		32
	100,0		100,0

Die Analysen ergaben also die Bestätigung der oben ausgesprochenen Vermuthung. Ich versuchte nun durch Eintragen von mehr als der theoretischen Menge Natrium, und der für das Natrium berechneten Menge Jodmethyl, den Acetsuccinsäureaether vollständig zu methyliren, da mir ein anderer Weg zur Darstellung des reinen Lactons, bei der Unmöglichkeit, die als Ausgangsmaterial dienenden Aether zu trennen, nicht offen stand.

4,5 Gr. Natrium wurden in 54 Gr. absolutem Alkohol gelöst, hierzu wurden 26 Gr. Acetsuccinsäureaether gegeben, und durch einen Tropftrichter nach und nach etwas mehr als die für das Natrium berechnete Menge Jodmethyl zugesetzt. Das Jodmethyl zersetzt sich bekanntlich etwas am Licht und entweicht theilweise wegen seines niedrigen Siedepunktes. Der Aether wurde dann in der vorhergeschilderten Weise behandelt. Das so erhaltene Lactongemisch ging ebenfalls zwischen 205 und 212° über. es wurde mehrfach durchfractionirt und von Grad zu Grad aufgefangen. Ich erhielt so sechs verschiedene Fractionen, von denen die von 205—206° und die von 209—210° die bedeutendsten waren. Von diesen beiden Fractionen wurden Analysen gemacht.

Fraction 205—206°.

I. 0,2808 Gr. gaben 0,6158 Gr. CO^2 und 0,2297 Gr. H^2O
II. 0,1448 Gr. gaben 0,3174 Gr. CO^2 und 0,1192 Gr. H^2O

Berechnet für $C^6H^{10}O^2$	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C^5H^8O^2$
C 63,16	59,79	59,80	60
H 8,77	9,08	9,12	8
O 28,07			32
100,0			100,0

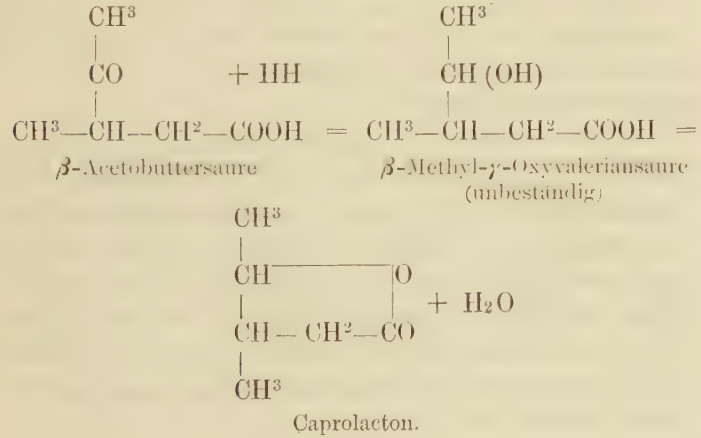
Fraction 209—210°.

0,1869 Gr. gaben 0,4262 Gr. CO^2 und 0,1518 Gr. H^2O.

Berechnet für $C^6H^{10}O^2$		Gefunden	Berechnet für $C^5H^8O^2$
C	63,16	62,17	60
H	8,77	9,04	8
O	28,07		32
	100,0		100,0

Die Ausbeute an Caprolacton war also durch das Eintragen von mehr als der theoretischen Menge Natrium gesteigert worden, trotzdem aber lassen die Analysen der niedriger siedenden Fraction noch auf einen bedeutenden Procentsatz von Valerolacton schliessen.

Die Entstehung und Constitution des leider nicht in reinem Zustande erhaltenen Caprolactons wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Die Unmöglichkeit, das Lacton rein zu erhalten, welche mich verhinderte, seine Eigenschaften genauer zu studiren, benehmen ihm trotzdem nicht den Werth einer neuen Bestätigung der Lactontheorie.

Ausserdem konnte es dazu dienen, die Beständigkeit der Oxysäuren zu prüfen. Der Versuch, der in ähnlicher Weise angestellt wurde, wie seiner Zeit Wolff beim Valerolacton beschrieben, ergab die Beständigkeit der Oxysäuren bei 18°, während sich bei gewöhnlicher Temperatur auf Zusatz von kohlensaurem Kalium sofort das Lacton abschied. Es ist wohl anzunehmen, dass beide Oxysäuren hierin dasselbe Verhalten zeigen, da es ja ein allgemeines Charakteristicum der Lactone der Fettkörperreihe ist, dass ihre Oxysäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur fast vollkommen in das Lacton übergehen.

Theoretische Betrachtungen.

Schon in den vorigen Abschnitten wurde darauf hingewiesen, dass die Constitution eines mit Hilfe der Acetessigaethersynthese dargestellten Lactons keines weiteren Beweises bedarf.

Aus Wolff's Untersuchungen und aus den vorliegenden geht auch hervor, dass diese Art der Darstellung mit Vortheil anzuwenden ist, wenn in den Acetessigaether nur ein substituirender Aether eingeführt ist. Man gelangt dann, selbst ohne vorherige Rectification des Aethers, zu einem bald constant siedenden Lacton. Anders verhält es sich, wenn das zweite substituirbare Wasserstoff-Atom des Acetessigaethers noch durch eine Methyl- resp. Aethylgruppe ersetzt ist.

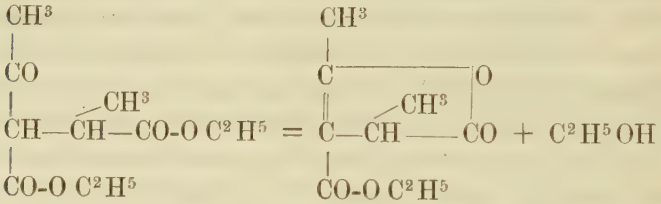
In diesem Falle erhält man, da eine vollkommene Substitution nicht zu erzielen ist, zwei Aether, die man durch Destillation nicht trennen kann. Die beiden daraus dargestellten Lactone sind ebenfalls, wenigstens in vielen Fällen, durch fractionirte Destillation nicht vollständig zu trennen, da die Siedepunkte der isomeren und näheren homologen Lactone, nach den bisher entdeckten zu schliessen, sehr nahe bei einander liegen. So z. B. siedet das Valerolacton[1]) bei 206—207°, das Isocaprolacton[2]) bei 207° und das von mir rein dargestellte Caprolacton[3]) bei 206°. Die zweifach substituirten Acetessigaether sind daher zur Lactondarstellung nur dann zu empfehlen, wenn die eingeführte Alkylgruppe das Radikal eines Alkohols von höherem Kohlenstoffgehalt ist.

Ganz dieselben Folgerungen ergeben sich daher auch für die von Bredt[2]) angebahnten Versuche, durch Erhitzen der Natriumverbindungen der Lactone mit den Halogenverbindungen der Alkoholradikale Homologe der Lactone darzustellen.

Die von Herrn Young durch Alkoholabspaltung vom β-Aethylacetsuccinsäureaether und Verseifung des Destillats erhaltene Säure hat sich als eine Lactonsäure herausgestellt. Dies macht es aber, neben den vorher schon angeführten Gründen, höchst wahrscheinlich, dass auch die von mir beobachtete analoge Erscheinung nicht auf einer Verseifung durch etwa noch zurückgehaltenes Wasser

[1]) Annalen **208**, 104.
[2]) Annalen **200**, 58, Annalen **208**, 55.
[3]) Theil I. dieser Arbeit.

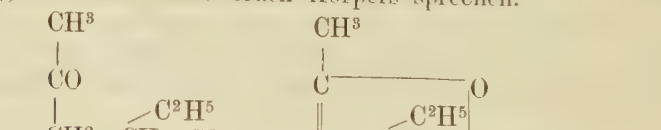
beruht, sondern folgender Formel entsprechend vor sich gegangen ist:



Jedenfalls ist die, durch Verseifung des Destillats entstandene Lactonsäure, in Folge irgend welcher zufälligen Ursachen, bei meinen Versuchen nur in so geringen Spuren aufgetreten, dass sie sich der Beobachtung entzogen hat.

Eine dieser Alkoholabspaltung möglicher Weise analoge Erscheinung hat vor Kurzem Thorne[1]) beobachtet. Er giebt an, dass sich bei der öfteren Destillation der aus dem β-Aethylacetsuccinsäureaether erhaltenen α-Aethyl-β-Acetopropionsäure Wasser abspaltete, und erhielt so aus $C^7H^{12}O^3$ den Körper $C^7H^{10}O^2$. Dieser neue, aus einer Säure entstandene Körper, über dessen Constitution sich Thorne noch nicht ausspricht, ist neutral.

Wahrscheinlich ist hier durch Austritt des Sauerstoffatoms der Acetylgruppe, des Wasserstoffatoms der Carboxylgruppe und des vom Acetessigaether herrührenden unsubstituirten Wasserstoffatoms ein ungesättigtes Lacton entstanden, wofür auch die von Thorne angegebenen Eigenschaften seines neuen Körpers sprechen.



[1]) Journal of the Chemical Society. 1881. I. 336.

Der Vorgang unterscheidet sich dann von dem obigen nur dadurch, dass dort die mit der Carboxylgruppe vereinigt gewesene Aethylgruppe, hier aber das Wasserstoffatom derselben in Verbindung mit dem bezeichneten Wasserstoff- und Sauerstoffatom austreten.

Für den Austritt des unsubstituirten Wasserstoffatoms des Acetessigaethers spricht noch der Umstand, dass die Alkoholabspaltung sowohl beim β-Methylacetsuccinsäureaether, als beim Acetsuccinsäureaether, nicht aber beim α-Methylacetsuccinsäureaether beobachtet wurde. Im letzteren Falle sind bekanntlich beide Wasserstoffatome des Acetessigaethers substituirt.

Vita.

Ich, Leo Gottstein, Sohn des Kaufmanns Emanuel Gottstein in Breslau, und seiner Frau Rosa, geb. Behrend, wurde am 26. Mai 1860 geboren.

Ich besuchte die »Realschule am Zwinger« zu Breslau, aus der ich Michaelis 1878 mit dem Zeugniss der Reife entlassen wurde. Von dieser Zeit an widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften. Ich studirte vier Semester in Breslau, eins in Leipzig und drei in Strassburg und hörte die Vorlesungen der Herren Professoren und Docenten: Chun, Cohn, Fittig, Götte, Grube, Heidenhain, von Ihering, Joseph, Kolbe, Kohlrausch, Kundt, Leuckart, Poleck, von Richter, Römer, Schultz.

In Breslau arbeitete ich in dem zoologischen Institut bei Herrn Prof. Dr. Grube, in dem pflanzenphysiologischen Institut bei Herrn Prof. Dr. Cohn, im chemischen Laboratorium bei Herrn Prof. Dr. Poleck, sowie im anatomischen und physiologischen Institut bei den Herren Prof. und Dr. Hasse und Heidenhain.

In Leipzig arbeitete ich im chemischen Laboratorium bei Herrn Prof. Dr. Kolbe, sowie im zootomischen Institut unter Herrn Prof. Dr. Leuckart.

In Strassburg endlich besuchte ich das physikalische Institut des Herrn Prof. Dr. Kundt und arbeitete im chemischen Laboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Fittig.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus.